

Rec'd PCT/PTO 05 JAN 2005

PCT/JP 03/08438

03.07.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月 9日
Date of Application:

出願番号 特願2002-200593
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-200593]

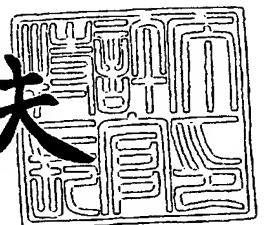
出願人 ダイハツ工業株式会社
Applicant(s): 北興化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3063310

【書類名】 特許願

【整理番号】 102048

【提出日】 平成14年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01G 55/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内

【氏名】 田中 裕久

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市戸田 2 1 6 5 番地 北興化学工業株式会社 社化成品研究所内

【氏名】 金子 公良

【特許出願人】

【識別番号】 000002967

【氏名又は名称】 ダイハツ工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000242002

【氏名又は名称】 北興化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103517

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 寛之

【電話番号】 06-4706-1366

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045702

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法であって、
少なくともペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分の有機金属塩を混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製する調製工程、および、
前記ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を熱処理する熱処理工程
を備えていることを特徴とする、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項2】 前記調製工程において、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分のうち、一部の元素成分の有機金属塩と、残りの元素成分とを混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製することを特徴とする、請求項1に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項3】 前記残りの元素成分を、各元素のアルコキシドとして調製することを特徴とする、請求項2に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項4】 前記残りの元素成分を、各元素の塩の共沈物または各元素のクエン酸錯体として調製することを特徴とする、請求項2に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項5】 前記一部の元素成分が、貴金属であることを特徴とする、請求項2～4のいずれかに記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項6】 前記元素成分の有機金属塩が、前記元素成分の有機カルボン酸塩および／またはジケトン錯体であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項7】 前記ペロブスカイト型複合酸化物が、下記一般式(1)



(式中、Aは、希土類元素、アルカリ土類金属およびAgから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Mは、白金族元素を示す。)
で表されるペロブスカイト型複合酸化物であることを特徴とする、請求項1～6

のいずれかに記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法、詳しくは、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および酸化窒素（NO_x）を効率よく浄化する排ガス浄化用触媒として、好適に用いられるペロブスカイト型複合酸化物に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在まで、排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO_x）を同時に浄化できる三元触媒として、一般式ABO₃で表されるペロブスカイト型複合酸化物に、Pt（白金）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）などの貴金属を担持させるものが広く知られている。

【0003】

しかし、ペロブスカイト型複合酸化物に貴金属を担持させるのみでは、高温耐久時に、ペロブスカイト型複合酸化物の表面において、貴金属がシンタリング（粒成長）するため、貴金属をペロブスカイト型複合酸化物の構成元素として含ませることが提案されている。

【0004】

例えば、特開平6-100319号公報では、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する貴金属を含む元素の塩と、クエン酸とを含む水溶液を調製し、その水溶液を乾燥させることにより、各元素とクエン酸との錯体を形成した後、その錯体を真空中または不活性ガス中で、350℃以上に加熱分解にして前駆体を形成し、それを酸化雰囲気中で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を得る方法が提案されている。

【0005】

また、特開平8-217461号公報では、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する貴金属以外の元素のアルコキシドの溶液を調製し、このアルコキシドの溶液に、貴金属の塩の水溶液を添加して加水分解した後、溶媒および水分を除去し

て前駆体を形成し、その後、酸化雰囲気中500～800℃で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を得る方法が提案されている。

【0006】

さらに、特開2000-15097号公報では、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する貴金属の塩と有機ポリマーとを混合して貴金属のコロイド溶液を調製し、そのコロイド溶液に、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素のアルコキシドを混合した後、加水分解して前駆体を形成し、その後、前駆体を乾燥および熱処理することによって、ペロブスカイト型複合酸化物を得る方法が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかるに、このようなペロブスカイト型複合酸化物では、貴金属が、酸化雰囲気下での固溶および還元雰囲気下での析出を繰り返す自己再生機能によって、長期使用においても、ペロブスカイト型複合酸化物中において微細かつ高分散に保持され、高い触媒活性を維持できることが、近年、明らかになりつつある。

【0008】

しかし、上記したいずれの方法によっても、貴金属をペロブスカイト型複合酸化物中に効率よく分散させて固溶率を高めるには限界があり、触媒活性の向上を図るには限界がある。

【0009】

また、上記の方法では、貴金属は、例えば、硝酸塩、塩化物あるいはジニトロジアンミン塩などの塩の水溶液として用いられるため、熱処理においては、急激な発熱反応によって、生成する粉末が吹きこぼれる場合があり、一方、これを防止するためには、ゆっくりと昇温させなければならず、工業的に処理するには大きな制約となる。また、熱処理においては、硝酸、塩酸あるいはアミン類などの有害な副生物を生じるため、安全性あるいは衛生性の配慮も必要となる。

【0010】

さらに、上記の方法において、ペロブスカイト型複合酸化物の単一相を形成するには、かなりの高温が要求されるが、そのような高温で熱処理すると、その分

、比表面積の低下が不可避となる。

【0011】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、安全性および衛生性に優れ、低い熱処理温度で工業的に効率よく製造することができ、しかも、得られるペロブスカイト型複合酸化物において、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができる、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法であって、少なくともペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分の有機金属塩を混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製する調製工程、および、前記ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を熱処理する熱処理工程を備えていることを特徴としている。

【0013】

また、本発明においては、前記調製工程において、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分のうち、一部の元素成分の有機金属塩と、残りの元素成分とを混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製することができる。

【0014】

また、本発明においては、前記残りの元素成分を、各元素のアルコキシドとして調製することができる。

【0015】

また、本発明においては、前記残りの元素成分を、各元素の塩の共沈物または各元素のクエン酸錯体として調製することもできる。

【0016】

また、本発明においては、前記一部の元素成分が、貴金属であることが好ましい。

【0017】

また、本発明においては、前記元素成分の有機金属塩が、前記元素成分の有機

カルボン酸塩および／またはジケトン錯体であることが好ましい。

【0018】

また、本発明においては、前記ペロブスカイト型複合酸化物が、下記一般式（1）



（式中、Aは、希土類元素、アルカリ土類金属およびA gから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属およびA 1から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Mは、白金族元素を示す。）
で表されるペロブスカイト型複合酸化物であることが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法は、特に制限されないが、例えば、下記一般式（1）



（式中、Aは、希土類元素、アルカリ土類金属およびA gから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属およびA 1から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Mは、白金族元素を示す。）
で表されるペロブスカイト型複合酸化物を製造するために好適に用いられる。

【0020】

すなわち、この複合酸化物は、ペロブスカイト型構造を有し、Aサイトには、希土類元素、アルカリ土類金属およびA gから選ばれる少なくとも1種の元素が配置され、Bサイトには、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属およびA 1から選ばれる少なくとも1種の元素、および、白金族元素が配置されている。

【0021】

Aで示される希土類元素としては、例えば、Sc（スカンジウム）、Y（イットリウム）、La（ランタン）、Nd（ネオジム）、Pm（プロメチウム）、Gd（ガドリニウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホルミウム）、Er（エルビウム）、Lu（ルテチウム）などの3価以外に価数変動しない希土類元素、例えば、Ce（セリウム）、Tb（テルビウム）、Pr（プラセオジム）などの

3価または4価に価数変動する希土類元素、例えば、Eu（ユーロピウム）、Tm（ツリウム）、Yb（イッテルビウム）、Sm（サマリウム）などの2価または3価に価数変動する希土類元素などが挙げられる。

【0022】

これら希土類元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。好ましくは、3価以外に価数変動しない希土類元素、および、任意的に3価または4価に価数変動する希土類元素が用いられ、さらに好ましくは、La、Nd、Y、および、任意的にCe、Prが用いられる。

【0023】

Aで示されるアルカリ土類金属としては、例えば、Be（ベリリウム）、Mg（マグネシウム）、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）、Ra（ラジウム）などが挙げられる。これらのアルカリ土類金属は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。好ましくは、Mg、Ca、Sr、Baが挙げられる。

【0024】

Aサイトには、特に制限されず、希土類元素、アルカリ土類金属、Agから選ばれる少なくとも1種の元素が配置されるが、好ましくは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素が必ず配置され、Ce、Pr、Mg、Ca、Sr、Ba、Agから選ばれる少なくとも1種の元素が任意的に配置される。また、その場合には、Ce、Pr、Mg、Ca、Sr、Ba、Agから選ばれる少なくとも1種の元素の原子割合 x が、 $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲（すなわち、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素の原子割合 $1-x$ が、 $0.5 \leq 1-x \leq 1.0$ ）であることが好ましい。

【0025】

Bで示される白金族元素および希土類元素を除く遷移金属としては、周期律表（IUPAC、1990年）において、原子番号22（Ti）～原子番号30（Zn）、原子番号40（Zr）～原子番号48（Cd）、および、原子番号72（Hf）～原子番号80（Hg）の各元素（PdおよびCoを除く）が挙げられ、特に制限されないが、具体的には、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe

(鉄)、Co (コバルト)、Ni (ニッケル)、Cu (銅) が挙げられる。これらの遷移元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

【0026】

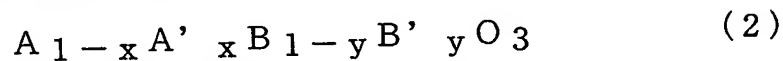
Mで示される白金族元素としては、例えば、Ru (ルテニウム)、Rh (ロジウム)、Pd (パラジウム)、Os (オスミウム)、Ir (イリジウム)、Pt (白金) が挙げられる。これらの白金族元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。好ましくは、Ru、Rh、Pd、Ir、Ptが挙げられる。

【0027】

Bサイトには、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素と、白金族元素から選ばれる少なくとも1種の元素とが必ず配置される。また、Bサイトにおいては、白金族元素の原子割合 y が、 $0 < y \leq 0.5$ の範囲 (すなわち、白金族元素および希土類元素を除く遷移金属およびAlの原子割合 $1-y$ が、 $0.5 \leq 1-y < 1.0$) であることが好ましい。

【0028】

そして、以上のことから、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法は、より好ましくは、下記一般式 (2)



(式中、Aは、Y、La、Ndから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、Ce、Pr、Mg、Ca、Sr、Ba、Agから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'は、Ru、Rh、Pd、Ir、Ptから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 x は、 $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲の原子割合を示し、 y は、 $0 < y \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型複合酸化物を製造するために用いられる。

【0029】

そして、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法は、まず、調製工程において、少なくともペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分の有機金

属塩を混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製する。

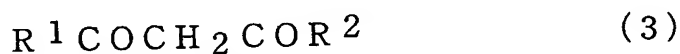
【0030】

この調製工程においては、ペロブスカイト型複合酸化物を構成するすべての元素成分の有機金属塩を混合して、前駆体を調製してもよく、また、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分のうち、一部の元素成分の有機金属塩と、残りの元素成分とを混合して、前駆体を調製してもよい。

【0031】

ペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分の有機金属塩としては、例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩などから形成される元素成分のカルボン酸塩、例えば、下記一般式(3)に示されるジケトン化合物から形成される元素成分のジケトン錯体などの、元素成分の金属キレート錯体が挙げられる。

【0032】



(式中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフルオロアルキル基またはアリール基、 R^2 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフルオロアルキル基、アリール基または炭素数1～4のアルキルオキシ基を示す。)

上記一般式(3)中、 R^1 および R^2 の炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチルなどが挙げられる。また、 R^1 および R^2 の炭素数1～4のフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオルメチルなどが挙げられる。また、 R^1 および R^2 のアリール基としては、例えば、フェニルが挙げられる。また、 R^2 の炭素数1～4のアルキルオキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシなどが挙げられる。

【0033】

ジケトン化合物は、より具体的には、例えば、2, 4-ペンタンジオン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 2-ジメチル-3, 5-ヘキサンジオン、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、1-トリフルオロメチル-1, 3-ブタンジオン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオ

ン、ジピバロイルメタン、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、
t-ブチルアセトアセテートなどが挙げられる。

【0034】

そして、元素成分の有機金属塩は、元素成分の各元素の有機金属塩を混合して、有機金属塩溶液として調製することができる。元素成分の各元素の有機金属塩を含む有機金属塩溶液は、例えば、元素成分の各元素の有機金属塩を、ペロブスカイト型複合酸化物における所定の化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、元素成分の各元素の有機金属塩を溶解できれば、特に制限されないが、例えば、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類などが用いられる。好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が用いられる。

【0035】

そして、ペロブスカイト型複合酸化物を構成するすべての元素成分を、このように有機金属塩溶液として調製する場合には、例えば、溶媒を留去した後、得られた混合物を、徐々に400℃程度まで加熱して、元素成分の各元素の有機金属塩を熱分解させることによって、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体として調製することができる。

【0036】

また、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分のうち、一部の元素成分の有機金属塩と、残りの元素成分とを混合して、前駆体を調製する場合には、一部の元素成分の有機金属塩を、上記したように有機金属塩溶液として調製し、また、残りの元素成分を、例えば、各元素のアルコキシド、各元素の塩の共沈物、あるいは、各元素のクエン酸錯体として調製して、混合することができる。

【0037】

有機金属塩として用いる一部の元素成分としては、例えば、上記したペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素であって、特に制限されないが、好ましくは、例えば、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptなどの白金族元素やAgなどの貴金属が挙げられる。これら有機金属塩として用いる一部の元素成分は、単独

で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

【0038】

そして、一部の元素成分の有機金属塩溶液は、上記と同様に、例えば、一部の元素成分の有機金属塩を、ペロブスカイト型複合酸化物における所定の化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、上記した有機溶媒が用いられる。

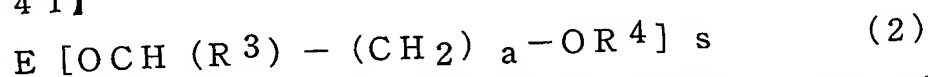
【0039】

また、残りの元素成分としては、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素のうち、上記した有機金属塩として用いられる一部の元素成分の残りの元素であって、特に制限されないが、上記したように、例えば、各元素のアルコキシド、各元素の塩の共沈物、あるいは、各元素のクエン酸錯体として調製することができる。

【0040】

残りの元素成分のアルコキシドとしては、例えば、残りの元素成分の各元素と、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどのアルコキシとから形成されるアルコラートや、下記一般式(4)で示される各元素のアルコキシアラートなどが挙げられる。

【0041】



(式中、Eは、各元素を示し、R³は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、R⁴は、炭素数1～4のアルキル基を示し、aは、1～3の整数、sは、2～3の整数を示す。)

アルコキシアラートは、より具体的には、例えば、メトキシエチレート、メトキシプロピレート、メトキシブチレート、エトキシエチレート、エトキシプロピレート、プロポキシエチレート、ブトキシエチレートなどが挙げられる。

【0042】

そして、残りの元素成分のアルコキシドは、例えば、残りの元素成分の各元素のアルコキシドを、ペロブスカイト型複合酸化物における所定の化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより、混合アルコキシド溶液と

して調製することができる。有機溶媒としては、上記した有機溶媒が用いられる。

【0043】

そして、残りの元素成分を、このように混合アルコキシド溶液として調製する場合には、一部の元素成分の有機金属塩溶液を、混合アルコキシド溶液に混合して、均一混合溶液を調製した後、この均一混合溶液に水を加えて加水分解により沈殿させ、その後、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させることにより、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体として調製することができる。

【0044】

また、残りの元素成分の共沈物は、例えば、残りの元素成分の各元素の塩を、ペロブスカイト型複合酸化物における所定の化学量論比で含む混合含塩水溶液を調製し、この混合含塩水溶液に中和剤を加えて共沈させることにより、調製することができる。

【0045】

各元素の塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、りん酸塩などの無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩などが挙げられる。好ましくは、硝酸塩や酢酸塩が用いられる。また、混合含塩水溶液は、例えば、残りの元素成分の各元素の塩を、ペロブスカイト型複合酸化物における所定の化学量論比となるような割合で水に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。

【0046】

その後、この混合含塩水溶液に、中和剤を加えて共沈させる。中和剤としては、特に制限されないが、例えば、アンモニア、例えば、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン類などの有機塩基、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸カリ、炭酸アンモンなどの無機塩基が用いられる。また、中和剤は、その中和剤を加えた後の混合含塩水溶液のpHが6～10程度となるように滴下する。このように滴下すれば、各元素の塩を効率よく共沈させることができる。

【0047】

そして、残りの元素成分を、このように共沈物として調製する場合には、生成

した共沈物を、ろ過または遠心分離などによって分離した後、副生した塩を除くために十分に水洗する。その後、塩が除かれた共沈物に、再度、水を加えてペースト状のスラリーとした後、このスラリーに、一部の元素成分の有機金属塩溶液を加えて、攪拌混合し、均一なスラリーとした後、再度、ろ過またはそのまま蒸発乾燥させることにより、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体として調製することができる。

【0048】

また、残りの元素成分のクエン酸錯体は、例えば、クエン酸と残りの元素成分の各元素の塩とを、各元素の塩がペロブスカイト型複合酸化物における所定の化学量論比となるように含まれるクエン酸混合含塩水溶液として調製することができる。

【0049】

残りの元素成分の各元素の塩としては、上記と同様の塩が挙げられ、好ましくは、酢酸塩、硝酸塩が用いられる。また、クエン酸混合含塩水溶液は、例えば、上記と同様に混合含塩水溶液を調製して、その混合含塩水溶液に、クエン酸の水溶液を配合することにより、調製することができる。なお、クエン酸の配合量は、得られるペロブスカイト型複合酸化物1モルに対して、例えば、2～3モル程度であることが好ましい。

【0050】

そして、残りの元素成分を、このようにクエン酸混合含塩水溶液として調製する場合には、このクエン酸混合含塩水溶液に、一部の元素成分の有機金属塩溶液を加えて、攪拌混合し、均一なスラリーとした後、減圧下、加熱して水分を蒸発乾固し、一部の元素成分の有機金属塩と残りの元素成分のクエン酸錯体との混合物を調製する。そして、この混合物を、徐々に400℃程度まで加熱して、一部の元素成分の有機金属塩と残りの元素成分のクエン酸錯体とを熱分解させることにより、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体として調製することができる。

【0051】

そして、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法では、次いで、熱処理工程において、上記のようにして得られたペロブスカイト型複合酸化物の前駆

体を熱処理して、ペロブスカイト型複合酸化物を得る。

【0052】

熱処理は、特に限定されないが、例えば、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を、酸化雰囲気中、500～1000℃、好ましくは、500～850℃で焼成すればよい。

【0053】

そして、このようにしてペロブスカイト型複合酸化物を製造すれば、熱処理においては、急激な発熱反応が生じないため、生成する粉末が吹きこぼれるおそれ少なく、そのため、工業的に効率よく熱処理することができる。

【0054】

また、熱処理において、分解される有機金属塩からは有機物が副生するが、有害な副生物を生じることがなく、安全性および衛生性の向上を図ることができる。

【0055】

さらに、このようにしてペロブスカイト型複合酸化物を製造すれば、比較的低温でも、単一相のペロブスカイト型複合酸化物を形成させることができる。そのため、得られるペロブスカイト型複合酸化物の比表面積の低下を防止することができる。

【0056】

そして、このような方法によって得られたペロブスカイト型複合酸化物は、貴金属をペロブスカイト型複合酸化物中に効率よく分散させて固溶率を高めることができる。そのため、この方法によって得られたペロブスカイト型複合酸化物では、貴金属が酸化雰囲気下での固溶および還元雰囲気下での析出を繰り返す自己再生機能によって、長期使用においても、ペロブスカイト型複合酸化物中において微細かつ高分散に保持され、高い触媒活性を維持することができる。

【0057】

そのため、この方法によって得られたペロブスカイト型複合酸化物は、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができるので、排ガス浄化用触媒として、とりわけ、自動車用排ガス浄化用触媒として、好適に用いる

ことができる。

【0058】

なお、この方法によって得られたペロブスカイト型複合酸化物を、排ガス浄化用触媒として用いる場合には、得られたペロブスカイト型複合酸化物を、そのまま、排ガス浄化用触媒として用いることもできるが、触媒担体上に担持させるなど、公知の方法により、排ガス浄化用触媒として調製することができる。

【0059】

触媒担体としては、特に制限されず、例えば、コージェライトなどからなるハニカム状のモノリス担体など、公知の触媒担体が用いられる。

【0060】

触媒担体上に担持させるには、例えば、まず、得られたペロブスカイト型複合酸化物に、水を加えてスラリーとした後、触媒担体上にコーティングし、乾燥させ、その後、約300～800℃、好ましくは、約300～600℃で熱処理すればよい。

【0061】

なお、このような排ガス浄化用触媒として調製においては、他の公知の触媒成分（例えば、貴金属が担持されているアルミナや、貴金属が担持されている他の公知の複合酸化物など）を、得られたペロブスカイト型複合酸化物と、適宜併用してもよい。

【0062】

【実施例】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例および比較例に何ら制限されるものではない。

【0063】

実施例1

ランタンメトキシプロピレート $[La(OCHMeCH_2OMe)_3]$ 36.6 g (0.090モル)、セリウムメトキシプロピレート $[Ce(OCHMeCH_2OMe)_3]$ 4.1 g (0.010モル)、鉄メトキシプロピレート $[Fe(OCHMeCH_2OMe)_3]$ 18.4 g (0.057モル)、コバルトメトキシ

プロピレート $[\text{Co}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$ 9.0 g (0.038 モル) を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0064】

そして、パラジウムアセチルアセトナート $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 1.52 g (0.005 モル) をトルエン 200 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaCeFeCoPd を含む均一混合溶液を調製した。

【0065】

次いで、この丸底フラスコ中に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

【0066】

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaCeFeCoPd 複合酸化物の前駆体を得た。次いで、この前駆体を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 600℃で 2 時間熱処理することによって、黒褐色の粉体を得た。

【0067】

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $36 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Pd 含有量は、2.16 質量%であった。

【0068】

実施例 2

ランタンメトキシプロピレート $[\text{La}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 40.6 g (0.100 モル)、鉄メトキシプロピレート $[\text{Fe}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 18.4 g (0.057 モル)、マンガンメトキシプロピレート $[\text{Mn}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$ 8.9 g (0.038 モル) を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0069】

そして、パラジウムアセチルアセトナート $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 1.52 g (0.005モル) をトルエン100 mLに溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaFeMnPd を含む均一混合溶液を調製した。

【0070】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

【0071】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $36\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物におけるPd含有量は、2.17質量%であった。

【0072】

実施例3

ランタンエトキシエチレート $[\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$ 32.5 g (0.080モル)、ネオジウムエトキシエチレート $[\text{Nd}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$ 8.2 g (0.020モル)、鉄エトキシエチレート $[\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$ 29.1 g (0.090モル) を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、キシレン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0073】

そして、パラジウムアセチルアセトナート $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 3.05 g (0.010モル) をキシレン200 mLに溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaNdFePd を含む均一混合溶液を調製した。

【0074】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

【0075】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.80}\text{Nd}_{0.20}\text{Fe}_{0.90}$

$\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $28\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Pd 含有量は、4.28 質量%であった。

【0076】

実施例 4

ランタンメトキシエチレート $[\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$ 25.5 g (0.070 モル)、プラセオジウムメトキシエチレート $[\text{Pr}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$ 7.3 g (0.020 モル)、カルシウムメトキシエチレート $[\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ 1.9 g (0.010 モル)、鉄メトキシエチレート $[\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$ 19.7 g (0.070 モル)、マンガンメトキシエチレート $[\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ 5.1 g (0.025 モル) を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、ベンゼン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0077】

そして、パラジウムアセチルアセトナート $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 1.52 g (0.005 モル) をベンゼン 200 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaPrCaFeMnPd を含む均一混合溶液を調製した。

【0078】

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

【0079】

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{0.70}\text{Pr}_{0.20}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.70}\text{Mn}_{0.25}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $30\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Pd 含有量は、2.26 質量%であった。

【0080】

実施例 5

ランタンメトキシプロピレート $[\text{La}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 43.6 g (0.100 モル)、鉄メトキシプロピレート $[\text{Fe}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$

e)₃] 33.5 g (0.095モル) を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0081】

そして、パラジウムアセチルアセトナート $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 1.52 g (0.005モル) をトルエン200 mLに溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

【0082】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

【0083】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $28\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、2.17質量%であった。

【0084】

実施例6

ランタンメトキシプロピレート $[\text{La}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 32.5 g (0.080モル)、ネオジウムメトキシプロピレート $[\text{Nd}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 6.2 g (0.015モル)、セリウムメトキシプロピレート $[\text{Ce}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 2.0 g (0.005モル)、鉄メトキシプロピレート $[\text{Fe}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 24.2 g (0.075モル)、ニッケルメトキシプロピレート $[\text{Ni}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$ 4.7 g (0.020モル) を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0085】

そして、ロジウムアセチルアセトナート $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 2.00 g (0.005モル) をトルエン200 mLに溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド

溶液に加えて、 LaNdCeFeNiRh を含む均一混合溶液を調製した。

【0086】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

【0087】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.80}\text{Nd}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.20}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $32\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるRh含有量は、2.09質量%であった。

【0088】

実施例7

ランタンi-プロポキシド $[\text{La}(\text{O}i-\text{C}_3\text{H}_7)_3]$ 31.6 g (0.100モル)、アルミニウムi-プロポキシド $[\text{Al}(\text{O}i-\text{C}_3\text{H}_7)_3]$ 19.4 g (0.095モル)を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、ベンゼン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0089】

そして、ロジウムアセチルアセトナート $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 2.00 g (0.005モル)をベンゼン200 mLに溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaAlRh を含む均一混合溶液を調製した。

【0090】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、 800°C で2時間とした。

【0091】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Al}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $24\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるRh含有量は、2.34質量%であった。

【0092】

さらに、この粉体に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液(Pt分8.50質量

%) 25.9 g (Pt換算で0.22 g) を全量含浸した後、60℃で24時間通風乾燥後、大気中、電気炉で500℃1時間熱処理してPt担持/La_{1.0}OAl_{0.95}Rh_{0.05}O₃の粉体を得た。Pt担持量は、1.00質量%であった。

【0093】

実施例8

ランタンn-ブトキシド $[La(O^{n-C_4H_9})_3]$ 32.2 g (0.090モル)、イットリウムn-ブトキシド $[Y(O^{n-C_4H_9})_3]$ 3.1 g (0.010モル)、鉄n-ブトキシド $[Fe(O^{n-C_4H_9})_3]$ 19.3 g (0.070モル)、アルミニウムn-ブトキシド $[Al(O^{n-C_4H_9})_3]$ 4.9 g (0.020モル) を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン20 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0094】

そして、ロジウムアセチルアセトナート $[Rh(CH_3COCHCOCH_3)_3]$ 4.00 g (0.01モル) をトルエン200 mLに溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaYFeAlRhを含む均一混合溶液を調製した。

【0095】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、800℃で2時間とした。

【0096】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、La_{0.90}Y_{0.10}Fe_{0.70}Al_{0.20}Rh_{0.10}O₃のペロプスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は21 m²/gであり、複合酸化物中におけるRh含有量は、4.35質量%であった。

【0097】

実施例9

ネオジムエトキシエチレート $[Nd(OC_2H_4OEt)_3]$ 37.0 g (0.090モル)、バリウムエトキシエチレート $[Ba(OC_2H_4OEt)_2]$ 3.

2 g (0.010モル)、鉄エトキシエチレート $[\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$ 25.8 g (0.080モル)、銅エトキシエチレート $[\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_2]$ 2.4 g (0.010モル) を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、キシレン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0098】

そして、イリジウムアセチルアセトナート $[\text{Ir}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 4.90 g (0.010モル) をキシレン 200 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 NdBaFeCuIr を含む均一混合溶液を調製した。

【0099】

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、800℃で2時間とした。

【0100】

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Cu}_{0.10}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $18\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Ir 含有量は、7.34 質量%であった。

【0101】

実施例 10

ランタンエトキシエチレート $[\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$ 36.6 g (0.090モル)、ストロンチウムエトキシエチレート $[\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_2]$ 2.7 g (0.010モル)、鉄エトキシエチレート $[\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$ 17.4 g (0.054モル)、コバルトエトキシエチレート $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_2]$ 8.5 g (0.036モル) を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0102】

そして、白金アセチルアセトナート $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 3

93 g (0.010モル) をトルエン200 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaSrFeCoPt を含む均一混合溶液を調製した。

【0103】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

【0104】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $28\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Pt 含有量は、7.72 質量%であった。

【0105】

実施例11

ランタンメトキシエチレート $[\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$ 34.6 g (0.095モル)、アルミニウムメトキシエチレート $[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$ 20.2 g (0.080モル)、マンガンメトキシエチレート $[\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ 2.0 g (0.010モル) を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0106】

そして、銀アセチルアセトナート $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)]$ 1.04 g (0.005モル)、白金アセチルアセトナート $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 3.14 g (0.008モル)、ルテニウムアセチルアセトナート $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 0.80 g (0.002モル) をトルエン200 mL に溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaAgAlMnPtRu を含む均一混合溶液を調製した。

【0107】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、800℃で2時間とした。

【0108】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Al}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Pt}_{0.08}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $19\text{m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるAg含有量は、2.42質量%、Pt含有量は、6.78質量%、Ru含有量は、0.88質量%であった。

【0109】

実施例12

ネオジウムメトキシプロピレート $[\text{Nd}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 32.9 g (0.080モル)、バリウムメトキシプロピレート $[\text{Ba}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$ 3.2 g (0.010モル)、マグネシウムメトキシプロピレート $[\text{Mg}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$ 2.0 g (0.010モル)、アルミニウムメトキシプロピレート $[\text{Al}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 25.0 g (0.085モル)を、500mL容量の丸底フラスコに加え、キシレン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0110】

そして、白金アセチルアセトナート $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 3.93 g (0.010モル)、ロジウムアセチルアセトナート $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 2.00 g (0.005モル)をキシレン200mLに溶解して有機金属塩溶液を調製し、この有機金属塩溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 NdBaMgAlPtRh を含む均一混合溶液を調製した。

【0111】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

【0112】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{Nd}_{0.80}\text{Ba}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{Al}_{0.85}\text{Pt}_{0.10}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $29\text{m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、8.59質量%、Rh含有量は、2

、27質量%であった。

【0113】

実施例13

ランタンアセチルアセトナート $[\text{La}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 43.6 g (0.100モル)、鉄アセチルアセトナート $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 21.2 g (0.060モル)、パラジウムアセチルアセトナート $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 12.2 g (0.040モル)を、1000 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン300 mLを加えて攪拌溶解させることにより、有機金属塩溶液を調製した。

【0114】

その後、減圧下でトルエンを留去して、混合物を得て、次いで、この混合物を、大気中、電気炉を用いて400℃まで加熱して熱分解することにより、 LaFePd 複合酸化物の前駆体を得た。次いで、この前駆体を、大気中、電気炉を用いて700℃で2時間熱処理することによって、黒褐色の粉体を得た。

【0115】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.60}\text{Pd}_{0.40}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $24\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、16.2質量%であった。

【0116】

比較例1

ランタンメトキシプロピレート $[\text{La}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 36.6 g (0.090モル)、セリウムメトキシプロピレート $[\text{Ce}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 4.1 g (0.010モル)、鉄メトキシプロピレート $[\text{Fe}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 18.4 g (0.057モル)、コバルトメトキシプロピレート $[\text{Co}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$ 9.0 g (0.038モル)を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0117】

次いで、硝酸パラジウム水溶液（Pd分4.4質量%）12.0g（Pd換算で0.53g、0.005モル相当）を、脱イオン水100mLにて希釈した後、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

【0118】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、850℃で2時間とした。

【0119】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $30\text{m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、2.16質量%であった。

【0120】

比較例2

市販の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ ）100gに、硝酸パラジウム水溶液（Pd分4.4質量%）50.2g（Pd換算で2.21g）を用いて、Pdを含浸した後、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて500℃で1時間熱処理した。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のPd担持量は、2.16質量%であった。

【0121】

比較例3

市販の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ ）20gに、硝酸ロジウム水溶液（Rh分4.48質量%）9.6g（Rh換算で0.43g）を用いて、Rhを含浸した後、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて500℃で1時間熱処理した。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のRh担持量は、2.10質量%であった。

【0122】

比較例4

市販の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ ）20gに、硝酸パラジウム

水溶液 (Pd分9.83質量%) 10.5 g (Pd換算で1.03 g) を用いて、Pdを含浸した後、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて500℃で1時間熱処理した。 γ -Al₂O₃のPd担持量は、4.90質量%であった。

【0123】

比較例5

市販の γ -Al₂O₃ (比表面積180m²/g) 20 gに、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt分8.50質量%) 27.1 g (Pt換算で2.3 g) を用いて、Ptを含浸した後、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて500℃で1時間熱処理した。 γ -Al₂O₃のPt担持量は、10.3質量%であった。

【0124】

試験例1

1) 触媒担体に対するコーティング

実施例1および比較例1、2で得られた各粉体100 gを、脱イオン水100 mLと混合し、さらに、ジルコニアゾル (日産化学社製NZS-30B:固形分30質量%) 17.5 gを加えてスラリーを調製した。このスラリーを、コージエライト質ハニカム (直径80 mm、長さ95 mm、格子密度400セル/(0.025 m)²) からなる触媒担体にコーティングした。

【0125】

コーティング後、余剰のスラリーをエアブローにて吹き払い、粉体のコーティング量が157.5 g/触媒担体1 L (75.1 g/個) となるように調整した。その後、120℃にて12時間通風乾燥後、大気中、600℃で3時間焼成することによって、実施例1および比較例1、2の粉体を含有するモノリス状触媒をそれぞれ得た。

【0126】

2) 耐久試験

V型8気筒排気量4 Lのエンジンの両バンク各々に、上記で得られた各モノリス状触媒を、それぞれ装着し、触媒床内の最高温度が1050℃となる30秒で

1 サイクルの耐久パターンを、40時間繰り返した。

【0127】

耐久パターンは、0～5秒（5秒間）は、理論空燃比（ $\lambda=1$ ）で運転し、5～28秒（23秒間）は、過剰の燃料を噴射（ $\lambda=0.89$ ）し、2秒遅れて、7～30秒（23秒間）は、触媒の上流側に高圧の2次空気を噴射し、7～28秒（21秒間）は、やや空気過剰（ $\lambda=1.02$ ）として、触媒内部において過剰の燃料を燃焼させて、触媒床内の温度を1050℃まで上昇させ、28～30秒（2秒間）は、理論空燃比（ $\lambda=1$ ）に戻し、かつ、2次空気を導入し続けて、空気が大過剰となる高温酸化雰囲気（ $\lambda=1.25$ ）とした。

【0128】

3) 活性評価

直列4気筒排気量1.5Lのエンジンを用い、理論空燃比（ $\lambda=1$ ）を中心として、 $\Delta\lambda=\pm 3.4\%$ （ $\Delta A/F=\pm 0.5 A/F$ ）の振幅を、周波数1Hzで与え、耐久前後の各モノリス状触媒のCO、HC、NO_xの浄化率を測定した。その結果を表1に示す。なお、測定は、モノリス状触媒の上流側（入口ガス）の温度を460℃に保ち、流速は、空間速度（SV）50000/毎時とした。なお、表1には、各モノリス状触媒1L当たりのPd含有量（g）を併せて示す。

【0129】

【表1】

触 媒	組 成	Pd含有量 (g/L触媒)	耐久前浄化率(%)			耐久後浄化率(%)		
			CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
実施例1	La _{0.90} Ce _{0.10} Fe _{0.57} Co _{0.38} Pd _{0.05} O ₃	3.24	98.1	97.8	99.7	90.6	89.0	91.5
比較例1	La _{0.90} Ce _{0.10} Fe _{0.57} Co _{0.38} Pd _{0.05} O ₃	3.24	98.5	97.6	99.8	84.9	82.1	84.1
比較例2	Pd担持/γ-Al ₂ O ₃	3.24	97.5	99.3	99.3	48.3	75.1	78.2

表1から、比較例2の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久により浄化率が大きく低下したのに対し、実施例1の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久後も高い活性を維持していることがわかる。

【0130】

また、実施例1と比較例1とは同じ組成であるが、比較例1の粉体を含有するモノリス状触媒よりも、本発明の製造方法によって製造された実施例1の粉体を含有するモノリス状触媒の耐久劣化が、より小さいことがわかる。

【0131】

試験例2

1) 触媒担体に対するコーティング

実施例2、4、6、7および比較例2、3で得られた各粉体20gと、 $\text{CeO}_2 \cdot 6\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ の組成からなる複合酸化物の粉体100gとを、脱イオン水120mLと混合し、さらに、ジルコニアゾル（日産化学社製NZS-30B：固形分30質量%）21.1gを加えてスラリーを調製した。このスラリーを、コージェライト質ハニカム（直径80mm、長さ95mm、格子密度400セル/（0.025m）²）からなる触媒担体にコーティングした。

【0132】

コーティング後、余剰のスラリーをエアブローにて吹き払い、粉体のコーティング量が126g/触媒担体1L（60g/個）となるように調整した。その後、120℃にて12時間通風乾燥後、大気中、600℃で3時間焼成することによって、実施例2、4、6、7および比較例2、3の粉体を含有するモノリス状触媒をそれぞれ得た。

【0133】

2) 耐久試験

V型8気筒排気量4Lのエンジンの両バンク各々に、上記で得られた各モノリス状触媒を、それぞれ装着し、触媒床内温度が900℃となる900秒で1サイクルの耐久パターンを、100時間繰り返した。

【0134】

耐久パターンは、0～870秒（870秒間）は、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）である $A/F = 14.6$ （ $A/F = \text{air to fuel ratio} = \text{空燃比}$ ）を中心として、 $\Delta\lambda = \pm 4\%$ （ $\Delta A/F = \pm 0.6 A/F$ ）の振幅を、周波数0.6Hzで与え、870～900秒（30秒間）は、各触媒の上流側から2次元空気を導入して、 $\lambda = 1.25$ となる条件にて強制酸化した。

【0135】

3) 活性評価

試験例1の3) 活性評価と同様の条件によって、耐久前後の各モノリス状触媒のCO、HC、NO_xの浄化率を測定した。その結果を表2に示す。ただし、空間速度(SV)は、70000/毎時とした。なお、表2には、各モノリス状触媒1L当たりの貴金属含有量(g)を併せて示す。

【0136】

【表2】

触媒	組成	貴金属含有量 (g/L触媒)	耐久前浄化率(%)			耐久後浄化率(%)		
			CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
実施例2	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	Pd:0.43	96.7	98.4	96.1	87.1	89.6	87.4
実施例4	$\text{La}_{0.70}\text{Pr}_{0.20}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.70}\text{Mn}_{0.25}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	Pd:0.45	95.4	95.6	94.3	86.7	87.5	86.3
実施例6	$\text{La}_{0.80}\text{Nd}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.20}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	Rh:0.42	94.4	94.9	98.5	85.0	86.2	88.4
実施例7	Pt担持/ $\text{La}_{1.00}\text{Al}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	Rh:0.47・Pt:0.20	97.3	98.0	99.0	88.2	89.3	90.8
比較例2	Pd担持/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pd:0.43	97.7	100	98.8	52.3	73.8	67.5
比較例3	Rh担持/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pd:0.42	98.0	98.7	99.8	79.2	72.1	83.1

表2から、比較例2、3の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久により浄化率が大きく低下したのに対し、実施例2、4、6、7の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久後も高い活性を維持していることがわかる。

【0137】

試験例 3

1) 触媒担体に対するコーティング

実施例 3、5、8～13 および比較例 4、5 において得られた粉体を用いて、試験例 2 の 1) 触媒担体に対するコーティングと同様の操作によって、実施例 3、5、8～13 および比較例 4、5 の粉体を含有するモノリス状触媒をそれぞれ得た。

【0138】

2) 耐久試験

試験例 1 の 2) 耐久試験と同様の条件によって、V 型 8 気筒排気量 4 L のエンジンの両バンク各々に、上記で得られた各モノリス状触媒を、それぞれ装着し、触媒床内の最高温度が 1050℃となる 30 秒で 1 サイクルの耐久パターンを、60 時間繰り返した。

【0139】

3) 活性評価

試験例 1 の 3) 活性評価と同様の条件によって、耐久前後の各モノリス状触媒の CO、HC、NO_x の浄化率を測定した。その結果を表 3 に示す。なお、表 3 には、各モノリス状触媒 1 L 当たりの貴金属含有量 (g) を併せて示す。

【0140】

【表3】

触媒	組成	貴金属含有量 (g/L触媒)	耐久前浄化率(%)			耐久後浄化率(%)		
			CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
実施例3	La _{0.80} Nd _{0.20} Fe _{0.90} Pd _{0.10} O ₃	Pd:0.86	98.2	99.8	97.8	87.4	89.1	88.5
実施例5	La _{1.00} Fe _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	Pd:0.86	98.1	99.7	97.0	85.3	88.9	87.2
実施例8	La _{0.90} Y _{0.10} Fe _{0.70} Al _{0.20} Rh _{0.10} O ₃	Rh:0.87	95.5	97.6	99.0	86.8	86.1	92.5
実施例9	Nd _{0.90} Ba _{0.10} Fe _{0.80} Cu _{0.10} Ir _{0.10} O ₃	Ir:1.47	92.1	93.5	98.5	77.0	86.0	86.0
実施例10	La _{0.90} Sr _{0.10} Fe _{0.54} Co _{0.38} Pt _{0.10} O ₃	Pt:1.54	94.3	96.8	93.8	85.7	88.5	85.1
実施例11	La _{0.95} Ag _{0.05} Al _{0.80} Mn _{0.10} Pt _{0.08} Ru _{0.02} O ₃	Ag:0.48・Pt:1.36・Ru:0.18	96.6	93.4	97.2	87.6	82.0	81.7
実施例12	Nd _{0.80} Ba _{0.10} Mg _{0.10} Al _{0.85} Pt _{0.10} Rh _{0.05} O ₃	Pt:1.72・Rh:0.45	99.3	100	100	92.0	89.7	92.5
実施例13	La _{1.00} Fe _{0.60} Pd _{0.40} O ₃	Pd:3.24	99.8	100	99.8	90.5	91.6	91.4
比較例4	Pd担持/γ-Al ₂ O ₃	Pd:0.98	98.2	100	100	26.1	57.1	50.7
比較例5	Pt担持/γ-Al ₂ O ₃	Pt:2.06	98.8	92.1	87.0	66.7	60.8	27.1

表3から、比較例4、5の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久により浄化率が大きく低下したのに対し、実施例3、5、8～13の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久後も高い活性を維持していることがわかる。

【0141】

【発明の効果】

本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法によれば、熱処理において、急激な発熱反応が生じないため、生成する粉末が吹きこぼれるおそれが少なく、そのため、工業的に効率よく熱処理することができる。また、熱処理において、分解される有機金属塩からは有機物が副生するが、有害な副生物を生じることがなく、安全性および衛生性の向上を図ることができる。

【0142】

さらに、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法によれば、比較的低温でも、単一相のペロブスカイト型複合酸化物を形成させることができる。そのため、得られるペロブスカイト型複合酸化物の比表面積の低下を防止することができる。

【0143】

そして、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法によって得られたペロブスカイト型複合酸化物は、貴金属をペロブスカイト型複合酸化物中に効率よく分散させて固溶率を高めることができる。このペロブスカイト型複合酸化物では、貴金属が酸化雰囲気下での固溶および還元雰囲気下での析出を繰り返す自己再生機能によって、長期使用においても、ペロブスカイト型複合酸化物中において微細かつ高分散に保持され、高い触媒活性を維持することができる。

【0144】

そのため、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法によって得られたペロブスカイト型複合酸化物は、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができるので、排ガス浄化用触媒として、とりわけ、自動車用排ガス浄化用触媒として、好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安全性および衛生性に優れ、低い熱処理温度で工業的に効率よく製造することができ、しかも、得られるペロブスカイト型複合酸化物において、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができる、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法において、ペロブスカイト型複合酸化物を構成するすべての元素成分の有機金属塩を混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製するか、あるいは、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分のうち、一部の元素成分の有機金属塩と、例えば、各元素のアルコキシド、各元素の塩の共沈物または各元素のクエン酸錯体として調製される残りの元素成分とを混合して、ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製した後、その前駆体を熱処理して、ペロブスカイト型複合酸化物を製造する。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 102048
【提出日】 平成14年 9月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2002-200593
【承継人】
 【識別番号】 000002967
 【氏名又は名称】 ダイハツ工業株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100103517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岡本 寛之
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 045702
 【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
 【包括委任状番号】 0105449
【プルーフの要否】 要

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 102048
【提出日】 平成15年 6月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2002-200593
【承継人】
 【識別番号】 000242002
 【氏名又は名称】 北興化学工業株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100103517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岡本 寛之
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 045702
 【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
 【包括委任状番号】 0301703
【プルーフの要否】 要

特願 2002-200593

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002967]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1990年 8月21日
新規登録
大阪府池田市ダイハツ町1番1号
ダイハツ工業株式会社

特願 2002-200593

出願人履歴情報

識別番号

[000242002]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋本石町4丁目4番20号

氏 名

北興化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.